

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194815

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int. CL.	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 J 177/00	J F Z		C 0 9 J 177/00	J F Z
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	D
27/34			27/34	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-263272	(71) 出願人	596110051 エーエムエス インベンタ アーゲー スイス国 チューリッヒ ツェーハー 8002 ゼルナウシュトラッセ 16
(22) 出願日	平成8年(1996)10月3日	(72) 発明者	ゲオルグ シュテッペルマン スイス国 スクルムザーシュトラッセ 14 ツェーハー7402 ボナデューツ
(31) 優先権主張番号	1 9 5 3 7 0 0 3	(74) 代理人	弁理士 小谷 悦明 (外2名)
(32) 優先日	1995年10月4日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系接着助長剤、該接着助長剤を用いた多層複合体および多層管

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑的に加工可能なフルオロポリマー、特に TFE、HFP および VDF をベースにしたフルオロポリマーとポリアミド類に堅固に接合するためのポリアミド系接着助長剤を提供することにある。また、上記材料を使用した多層複合体、特に多層管を提供することにある。

【解決手段】 アミノ末端基量とカルボキシル末端基量との比が 1.5 : 1 ~ 3 : 1 であるポリアミド類系接着助長剤であって、重合後のポリアミド類に、置換されたまたは不置換の脂肪族 C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のジアミンおよびこれらの混合物よりなる群から選択された一種以上のジアミンを 0.25 ~ 2 重量% 添加したことを特徴とするポリアミド系接着助長剤である。

(2)

特開平9-194815

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノ末端基量とカルボキシル末端基量との比が1.5:1~3:1であるポリアミド系接着助長剤であって、重合後のポリアミド類に、置換されたまたは不置換の脂肪族C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のジアミンおよびこれらの混合物よりなる群から選択された一種以上のジアミンを0.25~2重量%添加したことを特徴とするポリアミド系接着助長剤。

【請求項2】 上記ジアミンの添加量が1重量%であることを特徴とする請求項1に記載の接着助長剤。

【請求項3】 上記ジアミンが、ヘキシルジアミン、長鎖C<sub>10</sub>~C<sub>18</sub>ジアミン、およびこれらの混合物からなる群、さらに好ましくはデシルジアミンおよびドデシルジアミンよりなる群から選択されたものである請求項1または2に記載の接着助長剤。

【請求項4】 上記ポリアミド類が、PA6、PA11、PA12、PA46、PA1212、PA1012、PA610、PA612、PA69、PA6T、PA6I、PA10T、PA12T、PA12Iおよびこれらの混合物よりなる群、さらに好ましくはPA11、PA12、PA1212、PA10T、PA12T、およびPA12T/12、PA10T/12、PA12T/106、PA10T/106などのこれらのポリアミドに基づく共重合体よりなる群から選択されたものであり、必要に応じて通常の添加物の添加により変性されたものである請求項1~3のいずれかに記載の接着助長剤。

【請求項5】 上記ポリアミド類におけるアミノ末端基量とカルボキシル末端基量との比が2.5:1である請求項1~4のいずれかに記載の接着助長剤。

【請求項6】 熱可塑的に加工可能なフルオロポリマーからなる一枚以上の内層と、請求項1~5のいずれかに記載の接着助長剤からなる一枚以上の中間層と、一枚以上の外層を有し、これらの層が堅固に接合されていることを特徴とする熱可塑性の多層複合体。

【請求項7】 上記フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびフッ化ビニリデン(VDF)を構成単位とするもの、またはテトラフルオロエチレン(TFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)およびフッ化ビニリデン(VDF)を構成単位とするものである請求項6に記載の多層複合体。

【請求項8】 フルオロポリマーからなる一枚以上の内層と、請求項1~5のいずれかに記載の接着助長剤からなる一枚以上の中間層と、ポリアミド類からなる一枚以上の外層を有する多層管。

【請求項9】 上記フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびフッ化ビニリデン(VDF)を構成単位とするもの、またはテトラフルオロエチレン(TFE)、

2

ベルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)およびフッ化ビニリデン(VDF)を構成単位とするものである請求項8に記載の多層管。

【請求項10】 上記外層の厚さが0.2~0.8mmで、上記中間層の厚さが0.05~0.3mmで、上記内層の厚さが0.01~0.7mmである請求項8または9に記載の多層管。

【請求項11】 上記層の少なくとも1枚が導電層で、また、内層の表面抵抗が10<sup>9</sup>Ω未満であることを特徴とする請求項8~10のいずれかに記載の多層管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は請求項に記載の主題に関するものである。本発明は、フッ化ビニリデン(VDF)、特にテトラフルオロエチレン(TFE)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とフッ化ビニリデン(VDF)からなる単量体混合物に基づく熱可塑的に加工可能なフルオロポリマーと、ポリアミド類を密に接合するための新規なポリアミドベース(系)の接着助長剤(polyamide-based adhesion promoter)に関するものである。

【0002】本発明のポリアミド系接着助長剤からなる層を多層複合体の中間層とすることにより、その多層複合体の各層を密に接合することができる。本発明の多層複合体は、電気産業、機械産業、自動車産業における構造部品で、フルオロポリマーと組み合わせることによってポリアミド類の短所を補うような各種部品に適用される。特に、自動車産業などにおける多層シートまたは多層管に適用される。従って、本発明はポリアミド系接着助長剤、特に、共押出工程において、ポリアミド類、特にポリアミド12からなる管と、例えばVDF、TFEおよびHFPに基づくターポリマーなどのフルオロポリマーからなる管とを密に接合するための接着助長剤に関するものである。この各層間における接合効果は押出後発生し、本発明の多層管を燃料中に浸漬しても保持される。

【0003】

【従来の技術】ポリアミド類、またはフルオロポリマー類は、数多くの用途には不適である。ポリアミドは、衝撃強さなどの機械性質が優れているものの、極性物質に対する遮断性が低く、それを容易に透過させてしまう。従って、環境保護や安全などに関する規制が厳しくなっている現状においては、燃料管の材料としては好ましくない。

【0004】また、ポリアミド類、特にポリアミド11又は12からなる単層燃料管は、燃料のある成分に対するポリマーの吸収性が高く、これが膨潤をもたらし、管の長さが変化してしまうという問題点がある。

【0005】米国では、フルオロポリマーを遮断層とする開発活動がある。このフルオロポリマーは、値段が高

10

20

30

40

50

(3)

特開平9-194815

3

いばかりではなく、加工性が低く、廃棄性が低く、そして共押出工程において複合体にする際の接着力が低い。また、フルオロポリマーは、ポリアミドとは相溶性がないため、多層複合体の製造に使用する場合、層間の接着力が不足するという問題点もある。しかし、堅固な熱可塑性多層複合体が、各種の技術適用において必要とされており、上述のものを改良する開発がされている。

【0006】米国特許公報第5383087号には、フルオロポリマーからなる内層と、ポリアミド6、ポリアミド12またはポリプロピレンからなる外層を有する多層管が記載されている。この2層の間の接着助長剤としては、フルオロポリマーとポリアミド類とのブレンド物が使用されている。しかし、この接着助長剤は、物理的相互作用のみを利用し、このためその接着係数が低い。また、長期使用では、脱フッ化水素によりフルオロポリマーの分解が起こるという問題がある。このとき発生するフッ化水素ガスは腐蝕性が高く、呼吸器を刺激するガスなので、環境保護や安全などの面からみて好ましくない。

【0007】欧州特許公開公報第637509A1号には、フルオロポリマー、ポリエステル類およびポリアミド類からなる5層の多層管が記載されている。この多層管における2層の接着助長剤層は、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド類、ポリエステルブロックアミド類、ポリオレフィン類およびポリエステル系共重合体から構成されている。

【0008】欧州特許公開公報第0101207号には、各種の塗料からなる塗膜との接着力を改良したポリアミド組成物が記載されている。この組成物は、アミノ末端基量とカルボキシル末端基量との比が1.5以上であるポリアミド類と、無機充填剤と、トリアジンを含むものである。

【0009】ドイツ特許公開公報第4326130A1号には、ポリアミド類とポリフッ化ビニルデン(PVDF)からなる多層複合体が記載されている。この複合体は、PVDFにポリメタクリルイミドを添加することにより、堅固な接合力を達成している。しかし、PVDFを遮断層として使用した管は、可撓性が低く、曲げ半径が小さい管だと座屈が起こるという不都合がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱可塑性に加工可能なフルオロポリマー、特にTFE、HF PおよびVDFをベースにしたフルオロポリマーとポリアミド類に堅固に接合するためのポリアミド系接着助長剤を提供することにある。また、上記材料を使用した多層複合体、特に多層管を提供することにある。この接着助長剤および熱可塑性多層複合体は下記の要件を満たさなければならない。熱可塑性多層複合体において、フルオロポリマーおよびポリアミドからなる材料が堅固に相互接着すること。フルオロポリマーおよびポリアミ

4

ドからなる熱可塑性多層複合体が、燃料に対して抵抗性を有するとともに、透過性を十分に低いレベルに抑えることができること。燃料管に関する現在の保護環境および安全規制要件を満たすこと。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、アミノ末端基がカルボキシル末端基に対して過剰に(excess)存在するポリアミドに基づく接着助長剤、すなわちアミノ末端基量とカルボキシル末端基量との比が1.5:1~3:1であるポリアミド類で、重合後のポリアミド類に、置換または不置換脂肪族C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>ジアミン類およびこれらの混合物からなる群から選択された一種以上のジアミンを0.25~2重量%添加したことを特徴とする本発明の接着助長剤により達成される。この接着助長剤は、熱可塑性に加工可能なフルオロポリマー、特にTFE、VDFおよびHF Pを構成単位とするフルオロポリマーを、ポリアミド類に堅固に接合するものである。なお、本発明に使用されるジアミン類は、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミンを使用することが好ましい。

【0012】本発明者は、研究を重ねた結果、ジアミン類(例えば、ドデシルジアミンまたはデシルジアミンなど)と、NH<sub>2</sub>末端基を過剰に有するポリアミド類(例えばポリアミド12など)とを組み合わせることで、接着助長剤が、驚くべきことに優れた接着性を発揮することを見出し、本発明に至った。境界層における接着助長剤とフルオロポリマーとの化学反応が優れた接着性を得る原因と考えられる。すなわち、接着助長剤として、ポリアミド類(例えばポリアミド12)がアミノ末端基を過剰に有し、これにジアミン類を加えずに使用する場合、またはポリアミド類(例えばポリアミド12)がバランスのとれた量のアミノ末端基を有し、これにジアミン類を加えて使用する場合には、共押出後、十分な接着力を得ることはできない。

【0013】本発明はまた、フルオロポリマーからなる一枚以上の内層と、上記接着助長剤からなる一枚以上の中間層と、一枚以上の外層を有する熱可塑性多層複合体、およびフルオロポリマーからなる一枚以上の内層と、上記接着助長剤からなる一枚以上の中間層と、一枚以上の外層を有する多層管を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態は従属方式の請求項に記載されている。本発明のポリアミド類として、炭素原子を4~44個(好ましくは4~18個)を有する脂肪族ラクタム類または $\omega$ -アミノカルボン酸類を重合して得られる重合合物、または炭素原子を6~20個有する芳香族 $\omega$ -アミノカルボン酸類を重合して得られる重合合物を使用することが好ましい。

【0015】また、それぞれ炭素原子を2~44個有する一種以上のジアミン類と一種以上のジカルボン酸類を重合して得られる重合合物も適している。ジアミン類

50

(4)

特開平9-194815

5

の具体例としては、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、m-またはp-キシリレンジアミン、ジ(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス-(p-アミノシクロヘキシル)メタンまたはアルキル基を導入したその誘導体などが挙げられる。

【0016】ジカルボン酸類としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

【0017】本発明の接着助長剤組成物、多層複合体および多層管に特に適しているポリアミド類としては、単独重合体または共重合体のポリアミド類で、例えば、PA6, PA11, PA12, PA46, PA1212, PA1012, PA610, PA612, PA69, PA6T (Tはテレフタル酸を材料としたものを示す)、PA6I (Iはイソフタル酸を材料としたものを示す)、PA10T, PA12T, PA12I, またはこれらの混合物があげられる。また、ナイロン6/66、ナイロン6/612、ナイロン6/610、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/12、ナイロン6/6T、ナイロン6/6Iなどの共重合体のポリアミドも使用することができる。特に、ナイロン11、ナイロン1212、ナイロン10Tおよびナイロン12Tが好ましい。また特別な目的で、これらポリアミド類に、必要に応じてほかの一般的なポリマーを添加しても良い。本発明に使用されるポリアミド類は、紫外線安定剤、熱安定剤、結晶化促進剤、柔軟剤、難燃剤、滑剤、無機充填剤、導電性増加剤などの通常添加物を含有していても良い。

【0018】さらに、ポリアミド類に、ガラス繊維、ガラス球、炭素繊維、鉱物繊維などの充填剤または強化材を添加しても良い。本発明の好ましい形態においては、ポリアミド12が使用される。接着助長剤に用いられるポリアミド材料は、アミノ末端基(amino end group)を過剰に有すること、すなわち、末端基の割合-NH<sub>2</sub>: -COOHが1.5:1~3:1の範囲で、より好ましくは2.5:1であることが特徴である。本発明の好ましい形態におけるベースのポリアミド類の相対粘度は1.7~2.5の範囲で、特に好ましくは2.1である。なお、この相対粘度値は、DIN53727/ISO307に準じ、m-クレゾール0.5%溶液中で25℃で測定した値である。

【0019】二種類のポリマー、すなわちフルオロポリマーからなる内層とポリアミド類からなる外層との接着における問題は、特に、相対粘度が2.10で、カルボキシル末端基量が20μEq/gで、アミノ末端基量が50μEq/gであるポリアミド12と、ドデシルジ

6

ミンまたはデシルジアミンなどのジアミン類とともに押出することにより解決する。このような接着組成物は、まずポリアミド類を事前に重合し、それに所望量のジアミン類を添加するか、別の押出工程において混合することによって、製造することができる。ジアミン類の添加量は、0.25~2重量%、好ましくは1重量%である。

【0020】ジアミン類は、ヘキシルジアミン、長鎖C<sub>10</sub>~C<sub>18</sub>ジアミン類、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものが好ましい。特に好ましいものはデシルジアミンおよびドデシルジアミンである。

【0021】アミノ末端基を過剰に有するポリアミド12を、ジアミン類を添加せずに使用する場合、または、バランスのとれた量のアミノ末端基を有するポリアミド12をジアミン類を添加して使用する場合には、上記重合体の共押出工程後、十分に高い接着力が得られない。この場合、共押出成形物を100~130℃の温度でアニール処理に供して、または室温にて数日間保管しなければ十分な接着力は得られない。

【0022】フルオロポリマーとしては、TFE、HFPおよびVDFに基づくターポリマー、またはTFE、PMVEおよびVDFに基づくターポリマーが特に適している。また、VDF共重合体を使用することもできる。

【0023】接着助長剤の製造方法は、各成分を一つの押出路を通過させて行うことが好ましい。従って、本発明の特定の形態においては、粒状ポリアミド類およびジアミン類粉末からなる粉末混合物が使用される。

【0024】本発明の多層複合体は、一段または二段以上の方法により製造することができる。一段押出法においては、多種の溶融物が、公知の方法で共押出される。複数段法においては、一つの成分から製造した成形物を、加圧法、射出成形法または押出法により他の成分に接合する方法が使用される。

【0025】本発明の多層複合体は、優れた耐薬品性を発揮するとともに、化学薬品、溶剤および燃料に対して高いバリア性を有する。また、各層が密に相互に接合されており、この堅固な接合は押出工程直後に発生し、また複合体を燃料中に浸漬しても保持される。

【0026】本発明の多層複合体は、特に自動車産業、電気産業および機械産業において、成形品、中空異形材などの構造部品に適用され、特に自動車産業において多層シートおよび多層管に適用される。

【0027】本発明の多層管は、VDF、TFEおよびHFPに基づくフルオロポリマーからなる内層、ポリアミド類からなる外層、接着助長剤からなる中間層を有し、必要に応じて、その一部または全部を波形に成形しても良い。また、必要に応じて、さらなる外層を付加することもできる。上述のように、接着助長剤の基本材料であるポリアミド類は、アミノ末端基を過剰に有するこ

(5)

特開平9-194815

7

とを特徴とする。そしてさらに添加されたジアミン類を含むものである。本発明の多層管の内層は、管により送給される媒体に対して不活性であり、外層は加圧および機械的作用に対して抵抗力を発揮する。

【0028】本発明の多層管各層の厚さについては特に制限はないが、次の範囲が好ましい。

- ・外層： 0.2~0.8mm
- ・接着層： 0.05~0.3mm
- ・内層： 0.01~0.7mm

【0029】上述のように、本発明の多層管の壁体は、環状または螺旋状の波形に成形しても良い。また、保護層として、耐衝撃性および/または静電防止性を有する保護層を設けても良い。可塑剤その他の有用な添加物を加えることもできる。さらに、ガラス繊維を添加して長さ方向における寸法安定性を高めても良い。

【0030】本発明の多層管は、少なくとも一部が波形に成形され、この波の形成によってパイプラインの軸回りにリングが形成され、その波形は少なくとも部分的に、長円形、楕円形または片側（一部）を平坦にした円の形となっているものであってもよい。この管の波の新規形状は、未公開のドイツ特許出願第DE4432584.3（EMS-Inventa社）に開示されている。

【0031】本発明の多層管は、共押出により製造することができる。必要であればその後、波形部および平坦部を、吹込成形法、吸込成形法などを連続して使用する方法で形成することができる。また、波形部および平坦部の形成は、吹込成形法、共押出吹込成形法、逐次吹込成形法等の不連続方法によっても形成することができる。またこの際、必要に応じて管の変形を行っても良い。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。下記のポリマーを使用し、市販の共押出システムにより三層管を製造した。

・内層：テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロ

8

ピレンおよびフッ化ビニリデンからなるターポリマー（商品名：THV500G；3M社製）

・中間層

PA1：m-クレゾール0.5%溶液中で測定した相対粘度が2.1で、COOH末端基量が20μEq/gで、NH<sub>2</sub>末端基量が50μEq/gであるポリアミド12

PA2：m-クレゾール0.5%溶液中で測定した相対粘度が2.25で、COOH末端基量が40μEq/gで、NH<sub>2</sub>末端基量が30μEq/gであるポリアミド12

PA3：99重量%ポリアミドPA1、1重量%デシルジアミン

PA4：99重量%ポリアミドPA1、1重量%ドデシルジアミン

なお、中間層PA3およびPA4は通常の二軸スクリュ一押出機を使用して製造した。

・外層：可塑化ポリアミド12（Grilamid L 25W40X 黒）、スイスのEMS-Chemie社製

【0033】平滑な三層管（直径8mm、肉厚1mm）を上記の材料により製造し、試験に供した。接着力を測定する試験のために、管は螺旋形に切断された。各層を機械的に分離させようとする試験、そして、燃料（FAM-B（DIN51604A））中に保存することにより各層を分離させようとする試験が行われた。また、動的測定装置（商品名：EMS-TESTER；スイスのEMS-Chemie社製）を使用し、温度60℃、圧力4barにて透過度を測定した。

【0034】得られた結果を表1に示す。例3および4の結果から分かるように、本発明の多層管は、押出直後に堅固な接合が発生し、この接合は管を燃料中に浸漬しても保持される。

【0035】

【表1】

(6)

特開平9-194815

9

10

	1	2	3 本発明例	4 本発明例
最内層から外層への目構成				
・THV500G	0.2*	0.2	0.2	0.2
・PA1	0.1			
・PA2		0.1		
・PA3			0.1	
・PA4				0.1
・L25W40X, 風	0.7	0.7	0.7	0.7
押出直後の機械的分離の有無	有	有	無	無
60℃のFAM B**中に保存後の分離の有無	有	有	無	無
機械的性質:				
・低温衝撃強度 (-40℃)			破断なし	
DIN 73378				
・低温衝撃 (-40℃)	---	---	破断なし	---
SAE J844d				
・破壊圧 (23℃)			65bar	
・可撓性 SAE J844d			13N	
・透過度 FAM B, 60℃.			1.7g/m	
4bar			/day	

--- = 不測定

\* = 層の厚さ (mm)

\*\* = FAM B = DIN 51604Aに準じる燃料FAM B